

## PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

NOTIFICATION CONCERNING  
SUBMISSION OR TRANSMITTAL  
OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

SAEGUSA, Eiji  
Kitahama TNK Building  
1-7-1, Doshomachi, Chuo-ku  
Osaka-shi, Osaka 541-0045  
Japan



Date of mailing (day/month/year) 03 November 2003 (03.11.03)	<b>IMPORTANT NOTIFICATION</b>
Applicant's or agent's file reference P03-85	
International application No. PCT/JP03/09848	International filing date (day/month/year) 04 August 2003 (04.08.03)
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 13 September 2002 (13.09.02)
Applicant DAIKIN INDUSTRIES, LTD. et al	

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(\*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c)** which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
13 Sept 2002 (13.09.02)	2002-269291	JP	19 Sept 2003 (19.09.03)
29 Nove 2002 (29.11.02)	2002-346823	JP	19 Sept 2003 (19.09.03)

The International Bureau of WIPO  
34, chemin des Colombettes  
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.90.90

Authorized officer

Farid ABBOU

Telephone No. (41-22) 338 8169

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP 03/09848

04.08.03

REC'D 19 SEP 2003

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 1 月 2 9 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 4 6 8 2 3

[ST. 10/C]: [ J P 2 0 0 2 - 3 4 6 8 2 3 ]

出 願 人  
Applicant(s): ダイキン工業株式会社

CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

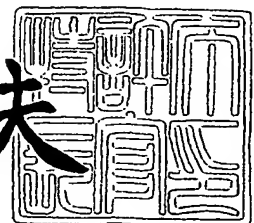
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 3 年 9 月 5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 2 8 0 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 83902JP

【提出日】 平成14年11月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/00

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社  
    淀川製作所内

    【氏名】 板野 充司

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社  
    淀川製作所内

    【氏名】 金村 崇

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社  
    淀川製作所内

    【氏名】 百田 博史

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市西一津屋 1 番 1 号 ダイキン工業株式会社  
    淀川製作所内

    【氏名】 渡邊 大祐

【特許出願人】

    【識別番号】 000002853

    【氏名又は名称】 ダイキン工業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100065215

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 三枝 英二

    【電話番号】 06-6203-0941

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100076510

【弁理士】

【氏名又は名称】 掛樋 悠路

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100086427

【弁理士】

【氏名又は名称】 小原 健志

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099988

【弁理士】

【氏名又は名称】 斎藤 健治

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100105821

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤井 淳

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100099911

【弁理士】

【氏名又は名称】 関 仁士

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100108084

【弁理士】

【氏名又は名称】 中野 睦子

## 【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-269291

【出願日】 平成14年 9月13日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 001616

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9706711

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 エッチング液及びエッチング方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 比誘電率が 15 以上の膜 (High-k 膜) のエッチングレートが 2 Å / 分以上であり、熱酸化膜 (THOX) と High-k 膜のエッチングレートの比 ( [THOX のエッチングレート] / [High-k 膜のエッチングレート] ) が 50 以下であるエッチング液。

【請求項 2】 High-k 膜が、酸化ハフニウム膜、酸化ジルコニウム膜又は酸化ランタン膜である請求項 1 に記載のエッチング液。

【請求項 3】 熱酸化膜のエッチング速度が、100 Å / 分以下である請求項 1 に記載のエッチング液。

【請求項 4】 フッ化水素 (HF) を含む、請求項 1 に記載のエッチング液。

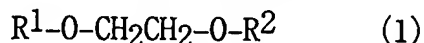
【請求項 5】 フッ化水素濃度が 3 mass% 以上である請求項 1 に記載のエッチング液。

【請求項 6】 フッ化水素及びヘテロ原子を有する有機溶媒を含む請求項 1 に記載のエッチング液。

【請求項 7】 ヘテロ原子を有する有機溶媒が、エーテル系化合物、ケトン系化合物、含硫黄複素環化合物である請求項 6 に記載のエッチング液。

【請求項 8】 ヘテロ原子を有する溶媒が、エーテル系化合物である請求項 7 に記載のエッチング液。

【請求項 9】 エーテル系化合物が、一般式(1)



[式中、 $R^1$ は炭素数 1～3 のアルキル基又は  $R^{1'}CO-$  ( $R^{1'}$ は炭素数 1～3 のアルキル基) を示し、 $R^2$ は水素原子、炭素数 1～3 のアルキル基又は  $R^{2'}CO-$  ( $R^{2'}$ は炭素数 1～3 のアルキル基) を示す。] で表される化合物及び一般式(2)



[式中、 $R^1$ 及び  $R^2$ は前記と同じ。] で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 8 に記載のエッチング液。

【請求項 10】 エーテル系化合物の比誘電率が、30 以下である請求項 8 に記載のエッチング液。

【請求項 11】 エーテル系化合物が、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、フラン、フルフラール、 $\gamma$ -ブチロラクトン、モノグライム、ジグライム及びジオキサンからなる群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 8 に記載のエッチング液。

【請求項 12】 含硫黄複素環化合物が、スルホラン及びプロパンスルトンより選ばれる少なくとも 1 種である請求項 7 に記載のエッチング液。

【請求項 13】 フッ化水素 (HF)、ヘテロ原子を含む有機溶媒及び水を含み、HF:ヘテロ原子を含む有機溶媒:水=3 mass%以上:50~97 mass%:10 mass%以下である請求項 1 に記載のエッチング液。

【請求項 14】 請求項 1 に記載のエッチング液を用いて、シリコン酸化膜及び比誘電率が 15 以上の膜を有し、比誘電率が 15 以上の膜の上にゲート電極が形成された被エッチング物をエッチング処理するエッチング処理物の製造方法。

【請求項 15】 請求項 14 の方法により得ることができるエッチング処理物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、エッチング液、エッチング処理物の製造方法及び該方法により得ることができるエッチング処理物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体デバイスの微細化に伴いゲートの幅を狭めることが必要となっているので、スケーリング則に従いゲート絶縁膜の実効膜厚を薄くする必要性が生じている。しかしながら、シリコンデバイスにおいてゲート絶縁膜として現在用いられているSiO<sub>2</sub>膜をさらに薄くすると、リーク電流の増加や信頼性の低下といった問題が生じる。これに対して高誘電体材料(High-k材料)をゲート絶縁膜に用いて物理膜厚を厚くする方法が提案されている。かかる高誘電体材料としては、酸化ハフニウム等、酸化ジルコニウム膜等があるが、これらHigh-k膜は、一般に

耐エッチング性が非常に高い。また、High-k膜をエッチングできるようなエッチング液であっても、High-k膜のエッチングプロセス前にSi基板上に成膜、形成されたTHOX、TEOS等のSi酸化膜に対するエッチング速度があまりにも速いと、これらのSi酸化膜の機能が発揮できない程度までエッチングされてしまうので好ましくない。従って、High-k膜をエッチングでき、且つシリコン酸化膜のエッチング速度が抑えられたエッチング液が求められている（例えば、非特許文献1～3参照）。

**【0003】****【非特許文献1】**

Experimental observation of the thermal stability of High-k gate dielectric material on silicon , P.S.Lysaght et al, Journal of Non-Crystalline Solids, 303(2002)54-63

**【0004】****【非特許文献2】**

Integration of High-k Gate stack systems into planar CMOS process flows , H.R.Huff et al, IWGI 2001, Tokyo

**【0005】****【非特許文献3】**

Selective & Non-Selective Wet Etching, M.Itano et al, Wafer Clean & Surface Prep Workshop, International Sematech

**【0006】****【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、High-k膜をエッチングでき、且つシリコン酸化膜のエッチング速度が抑えられたエッチング液を提供することを主な目的とする。

**【0007】****【課題を解決するための手段】**

即ち、本発明は下記の各項に示す発明に係る。

項1 比誘電率が15以上の膜（High-k膜）のエッチングレートが2 Å/分以上であり、熱酸化膜（THOX）とHigh-k膜のエッチングレートの比（〔THOXのエッチ



ングレート] / [High-k膜のエッチングレート]) が50以下であるエッチング液。

項2 High-k膜が、酸化ハフニウム膜、酸化ジルコニウム膜又は酸化ランタン膜である項1に記載のエッチング液。

項3 熱酸化膜のエッチング速度が、100 Å/分以下である項1に記載のエッチング液。

項4 フッ化水素(HF)を含む、項1に記載のエッチング液。

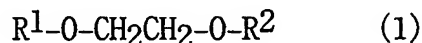
項5 フッ化水素濃度が3 mass%以上である項1に記載のエッチング液。

項6 フッ化水素及びヘテロ原子を有する有機溶媒を含む項1に記載のエッチング液。

項7 ヘテロ原子を有する有機溶媒が、エーテル系化合物、ケトン系化合物、含硫黄複素環化合物である項6に記載のエッチング液。

項8 ヘテロ原子を有する溶媒が、エーテル系化合物である項7に記載のエッチング液。

項9 エーテル系化合物が、一般式(1)



[式中、 $R^1$ は炭素数1～3のアルキル基又は $R^{1'}CO-$  ( $R^{1'}$ は炭素数1～3のアルキル基)を示し、 $R^2$ は水素原子、炭素数1～3のアルキル基又は $R^{2'}CO-$  ( $R^{2'}$ は炭素数1～3のアルキル基)を示す。]で表される化合物及び一般式(2)



[式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は前記と同じ。]で表される化合物

からなる群より選ばれる少なくとも1種である項8に記載のエッチング液。

項10 エーテル系化合物の比誘電率が、30以下である項8に記載のエッチング液。

項11 エーテル系化合物が、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、フラン、フルフラール、 $\gamma$ -ブチロラクトン、モノグリム、ジグリム及びジオキサンからなる群より選ばれる少なくとも1種である項8に記載のエッチング液。

項12 含硫黄複素環化合物が、スルホラン及びプロパンスルトンより選ばれる

少なくとも1種である項7に記載のエッチング液。

項13 フッ化水素(HF)、ヘテロ原子を含む有機溶媒及び水を含み、HF：ヘテロ原子を含む有機溶媒：水＝3mass%以上：50～97mass%：10mass%以下である項1に記載のエッチング液。

項14 項1に記載のエッチング液を用いて、シリコン酸化膜及び比誘電率が15以上の膜を有し、比誘電率が15以上の膜の上にゲート電極が形成された被エッチング物をエッチング処理するエッチング処理物の製造方法。

項15 項14の方法により得ることができるエッチング処理物。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

本発明のエッチング液は、熱酸化膜(THOX)と比誘電率の高い膜(High-k膜)のエッチングレートの比( [THOXのエッチングレート] / [High-k膜のエッチングレート] ) が50以下であり、High-k膜のエッチングレートが2 Å/分以上であるエッチング液である。

#### 【0009】

比誘電率の高い膜(High-k膜)としては、比誘電率が15以上程度、好ましくは20以上程度、より好ましくは25以上程度、さらに好ましくは30以上程度の膜が用いられる。比誘電率の上限は、特に限定されるものではなく、被エッチング物の用途に応じた上限値であればよい。このようなHigh-k膜としては、酸化ハフニウム、酸化ジルコニウム、酸化ランタンなどが挙げられる。

#### 【0010】

本発明のエッチング液は、THOXとHigh-k膜のエッチングレートの比(THOXのエッチングレート/High-k膜のエッチングレート) が50以下であり、好ましくは20以下程度、より好ましくは10以下程度、さらに好ましくは5以下程度、特に好ましくは4以下程度である。

#### 【0011】

High-k膜とTHOXのエッチングレートの比が上記の範囲であると、以下の理由から好ましい。

#### 【0012】

半導体素子の製造工程において、High-kゲート酸化膜のエッチングプロセス時には、Si基板上には、STI (Shallow Trench isolation) 等のICの素子間分離に、Si酸化膜が成膜されており、また、ゲート酸化膜においても、High-k酸化層とSi基盤間に、Si酸化膜の中間層が薄く形成されている（図1参照）。High-kゲート酸化膜のエッチングプロセスにおいて、High-k膜がオーバーエッチした際、これらの下地の膜がエッチングされると、これら膜の機能に支障をきたし、問題となる。従って、Si酸化膜がエッチされず、High-k膜のみをエッチングできるようなエッチング液が理想的であるが、High-k膜の膜厚、及びエッチング速度の均一性が高く、かつジャストエッチがなされれば、これらのSi酸化膜はエッチされないため問題ない。選択比が上記のような範囲であれば、エッチング時間を調整するなどしてSi酸化膜をエッチしないように制御できる範囲であると思われるので好ましい。上記の選択比であれば、High-k膜をオーバーエッチした場合であっても、Si酸化膜の機能に支障をきたさないオーバーエッチの範囲に制御することが可能であると思われる。或いは、中間層のSi酸化膜は、サイドからエッチされるので、エッチされるのに時間がかかり、上記したような選択比であれば、問題のない範囲内でのエッチングに制御することが可能となると考えられる。

#### 【0013】

本発明のエッチング液は、High-k膜のエッチングレートが、 $2 \text{ \AA}/\text{分}$ 以上程度、好ましくは $5 \text{ \AA}/\text{分}$ 以上程度、より好ましくは $10 \text{ \AA}/\text{分}$ 以上程度である。

#### 【0014】

High-kゲート酸化膜ウェットエッチングプロセスにおける、スループットの観点から、 $2 \text{ \AA}/\text{分}$ 以上が望ましい。

#### 【0015】

High-k膜のエッチングレートが $2 \text{ \AA}/\text{分}$ 以上であり、High-k膜と熱酸化膜 (THOX) のエッチングレートの比が50以下であるという条件は、当該エッチング液がエッチング可能な温度範囲内であれば、いずれかの温度で満たせばよく、本発明のエッチング液は、所望の温度で上記2つの条件を満たすようなエッチング液であればよい。好ましくは、 $20^\circ\text{C}$ 以上のいずれかの温度で上記2つの要件を満たすようなエッチング液であればよく、より好ましくは $20^\circ\text{C}$ ～溶媒の沸点以下

の温度範囲のいずれかの温度、さらに好ましくは20～90℃のいずれかの温度、特に好ましくは30～90℃のいずれかの温度で上記2つの要件を満たすようなエッチング液であればよい。上記した温度範囲の中でも、好ましくは50～90℃のいずれかの温度、特に50℃で上記2つの要件を満たすようなエッチング液であればよい。

#### 【0016】

本発明のエッチング液は、THOXのエッチングレートが、100 Å/分以下程度、好ましくは50 Å/分以下程度、より好ましくは30 Å/分以下程度である。この場合の液温は、エッチング液の種類に応じて異なり、当該エッチング液がエッチング可能な温度範囲内であればいずれの温度であってもよく、好ましくは、20℃以上のいずれかの温度、より好ましくは20℃～溶媒の沸点以下の温度範囲のいずれかの温度、さらに好ましくは20～90℃のいずれかの温度、特に好ましくは30～90℃のいずれかの温度で上記要件を満たすようなエッチング液であればよい。上記した温度範囲の中でも、好ましくは50～90℃のいずれかの温度、特に好ましくは50℃で上記要件を満たすようなエッチング液であればよい。

#### 【0017】

熱酸化膜（THOX）に対して、High-k膜を上記したような比でエッチングすることができれば、TEOSなどの他のシリコン酸化膜に対しても、同様な比率でエッチングすることができる。

#### 【0018】

本発明のエッチング液のエッチングレートは、本発明のエッチング液を用いて各膜（High-k膜、THOX、TEOS等のシリコン酸化膜など）をエッチングし、エッチング前後での膜厚の差をエッチング時間で割って計算することにより求めることができる。

#### 【0019】

本発明のエッチング液としては、フッ化水素（HF）を含むエッチング液、好ましくはフッ化水素、及びヘテロ原子を有する有機溶媒を含むエッチング液が例示される。

## 【0020】

H Fの含有量は、好ましくは3 mass%以上程度、より好ましくは10 mass%以上程度が好ましい。H Fの含有量の上限值については、特に限定されるものではないが、好ましくは50 mass%程度、より好ましくは35 mass%程度、さらに好ましくは25 mass%程度である。一般に、H Fの含有量が多いと、High-k膜のエッチングレートが高くなる傾向にある。一方、H Fの含有量が少ないと、THOXとHigh-k膜のエッチングレートの比（[THOXのエッチングレート] / [High-k膜のエッチングレート]）が小さくなる傾向にある。従って、H Fの濃度は、所望のHigh-k膜のエッチングレートと、所望のTHOXとHigh-k膜のエッチングレートの比とに応じて、適宜設定することができる。

## 【0021】

H Fとしては、希フッ酸（50 mass%水溶液）を通常用いるが、水を含まない場合には、100% H Fを用いることもできる。

## 【0022】

ヘテロ原子を有する有機溶媒としては、エーテル系化合物、ケトン系化合物、含硫黄化合物などが好ましい。

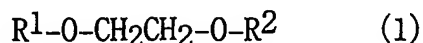
## 【0023】

これらの中でも、エーテル系溶媒が好ましい。

## 【0024】

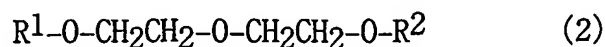
エーテル系化合物としては、鎖状又は環状のいずれであってもよく、例えば、下記式（1）又は（2）で表されるような化合物が好ましく例示される。

## 【0025】



[式中、 $R^1$ は炭素数1～3のアルキル基又は $R^{1'}CO-$ （ $R^{1'}$ は炭素数1～3のアルキル基）を示し、 $R^2$ は水素原子、炭素数1～3のアルキル基又は $R^{2'}CO-$ （ $R^{2'}$ は炭素数1～3のアルキル基）を示す。] で表される化合物；

一般式(2)



[式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は前記と同じ。] で表される化合物。

## 【0026】

アルキル基としては、炭素数1～3程度のアシル基が好ましく、メチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられる。

## 【0027】

一般式(1)で表される化合物としてはモノグライムが挙げられる。一般式(2)で表される化合物としてはジグライムが挙げられる。

## 【0028】

他のエーテル系化合物としては、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、フラン、フルフラール、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジオキサン等が挙げられる。

## 【0029】

これらエーテル化合物の中でも、モノグライム、ジグライム、テトラヒドロフラン、ジオキサン、 $\gamma$ -ブチロラクトンが好ましく、モノグライムが特に好ましい。

## 【0030】

また、エーテル系化合物としては、比誘電率が30以下のものを好ましく用いることができる。比誘電率が30以下のエーテル系化合物としては、モノグライム、ジグライム、テトラヒドロフラン、ジオキサン、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

## 【0031】

ケトン系化合物としては、 $\gamma$ -ブチロラクトンなどの環状化合物が挙げられる。

## 【0032】

含硫黄化合物としては、スルホラン、プロパンスルトンなどの環状化合物が挙げられる。

## 【0033】

本発明のエッチング液は水を含んでいてもよい。水を含む場合の含有量は、10mass%以下、好ましくは5mass%以下、より好ましくは3mass%程度である。ただし、本発明のエッチング液としては、水を含まないものの方が好ましい。

## 【0034】

本発明の好ましいエッチング液としては、

・HF：ヘテロ原子を含む有機溶媒（好ましくは、エーテル系化合物）：水＝3 mass%以上：50～97 mass%：0～10 mass%

が例示される。

#### 【0035】

より具体的には、下記のようなエッチング液が挙げられる。

- ・HF：モノグリム：水＝3～50 mass%：50～97 mass%：0～10 mass%
- ・HF：ジグリム：水＝3～50 mass%：50～97 mass%：0～10 mass%
- ・HF：ジオキサン：水＝3～50 mass%：50～97 mass%：0～10 mass%
- ・HF：テトラヒドロフラン：水＝3～50 mass%：50～97 mass%：0～10 mass%

本発明のエッチング液は、シリコン基板上にHigh-k膜と、THOXやTEOS等のシリコン酸化膜とが表面に形成されたものを被エッチング物としてエッチング処理するのに好適に使用できる。

#### 【0036】

例えば、半導体製造プロセスにおいて、シリコン基板上に、THOXやTEOS等のシリコン酸化物をトレンチに埋め込んで素子分離領域を形成し、High-k膜を形成した後、ゲート電極を形成し、次いで、例えばゲート電極をマスクとして、High-k膜をエッチングしてゲート絶縁膜を形成する際に用いることができる。

#### 【0037】

なお、本発明のエッチング液を用いてエッチングする前に、少しだけHigh-k膜を残すようにしてドライエッチングを行ってもよい。即ち、2段階のエッチングによりHigh-k膜のエッチングを行う際、ドライエッチングによりHigh-k膜の上部をエッチングし、残ったHigh-k膜を除去するためにウェットエッチを行う場合があり、本発明のエッチング液を当該ウェットエッチに用いることができる。

#### 【0038】

本発明のエッチング方法において、エッチング液の温度は、所望のエッチング速度及び選択比でHigh-k膜とTHOXをエッチングできる限り特に限定されるものではなく、High-k膜の種類、エッチング液の種類などに応じて適宜設定することができる。例えば、フッ化水素を含むエッチング液であればフッ化水素濃度が高い

場合は比較的低い温度で「High-k膜のエッチングレートが2 Å/分以上である」という要件を満たすが、フッ化水素濃度が低い場合は、当該要件を満たすためには比較的高い温度でエッチングする必要がある。このように、エッチング液の成分の種類及び成分の配合割合に応じて、本発明の要件を満たすような温度に適宜設定すればよい。エッチング液の温度は、通常、20～90℃程度、好ましくは20～60℃程度である。

#### 【0039】

エッチング処理は、常法に従って行えばよく、例えば、被エッチング物を、エッチング液に浸漬させればよい。浸漬させる場合の時間は、所望のエッチング速度及び選択比でHigh-k膜とTHOXを所望の厚さエッチングできる限り特に限定されるものではなく、High-k膜の種類、エッチング液の種類、エッチング液の液温などに応じて適宜設定することができるが、通常、1～30分間程度、好ましくは3～10分間程度浸漬すればよい。

#### 【0040】

本発明のエッチング液を用いてエッチングを行った半導体基板は、慣用されている方法、（例えば、Atlas of IC Technologies: An Introduction to VLSI Processes by W. Maly, 1987 by The Benjamin/Cummings Publishing Company Inc. に記載された方法）に従って、様々な種類の半導体素子へと加工することができる。

#### 【0041】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、High-k膜をエッチングでき、且つシリコン酸化膜のエッチング速度が抑えられたエッチング液が提供される。

#### 【0042】

##### 【実施例】

本発明の実施例について記述するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0043】

実施例 1～6 及び比較例 1～6



下記表 1 に示す組成で HF 及び溶媒を含むエッチング液を調製した。シリコン基板上に、MOCVD による酸化ハフニウム膜又は熱酸化膜 (THOX) をそれぞれ形成した試験基板に対するエッチングレート及び選択比を求めた。

【0044】

エッチングレートは、エッチング前後での膜厚の差をエッチング時間で割って計算したものである。

【0045】

膜厚は、Rudolf Research 社 Auto EL-III エリプリメータを用いて測定した。

【0046】

エッチングは、エッチング液 (液温 50℃) に試験基板を 10 分間浸漬することにより行った。

【0047】

各エッチング液での、 $\text{HfO}_2$  膜及び熱酸化膜 (THOX) に対するエッチング速度及びこれら膜に対するエッチングの選択比を表 1 に示す。

【0048】

【表 1】

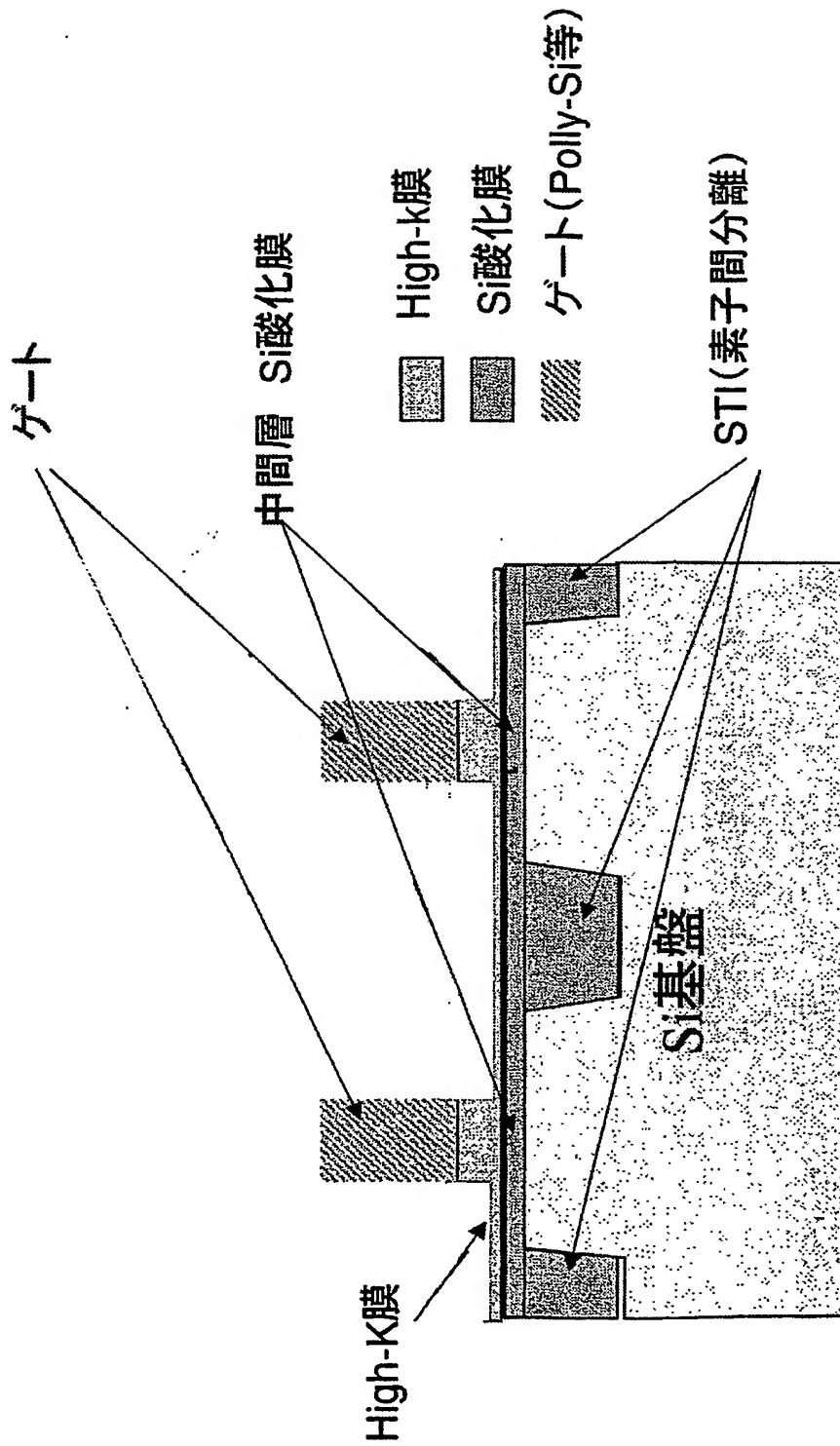
	溶媒	HF 濃度 (mass%)			エッチング速度 (Å/分)		エッチング速度 選択比 (THOX / MOCVD HfO <sub>2</sub> )
		種類	比誘電率	濃度 (mass%)	MOCVD HfO <sub>2</sub>	THOX	
実施例 1	モノグリライム		7.2	75	5.7	20	3.5
実施例 2	ジグリライム		9	75	5.4	32	6
実施例 3	1,4-ジオキササン		2.2	75	2.1	29	14
実施例 4	テトラヒドロフラン		8	75	3.1	52	17
実施例 5	スルホラン		43	80	9.5	90	9
実施例 6	γ-ブチロラクトン		39	85	3.4	70	21
比較例 1	DMSO		48	75	3.6	270	75
比較例 2	NMP		32	75	3.6	370	103
比較例 3	エチレングリコール		41	77	2.4	500	208
比較例 4	IPA		20	75	10.2	2300	225
比較例 5	水		78	75	9	7500	833
比較例 6	酢酸		6.2	75	10.4	9000	865

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の被処理物の一例の模式図。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 High-k膜をエッチングでき、且つシリコン酸化膜のエッチング速度が抑えられたエッチング液を提供する。

【解決手段】 比誘電率が15以上の膜（High-k膜）のエッチングレートが2 Å／分以上であり、High-k膜と熱酸化膜（THOX）のエッチングレートの比（[THOXのエッチングレート] / [High-k膜のエッチングレート]）が50以下であるエッチング液。

【選択図】 なし

特願 2002-346823

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000002853]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル

氏 名

ダイキン工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**